

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21495

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-189236

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000005511

べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72) 発明者 岩田 正弘

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(72) 発明者 谷 英明

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(54) 【発明の名称】 油性ボールペン用インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 キャップを外してペン先を露出させた状態で長時間放置した後も筆跡がほとんどかすれることがなく、滑らかに書き出すことができるボールペン用インキ組成物を提供する。

【解決手段】 酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのモルホリン又はアルキルアルコールアミン塩を配した油性ボールペン用インキ組成物。

イエロー#3104 (C. I. 13900A)、イエロー#3105 (C. I. 18690)、イエロー#1109、オレンジ#2210、レッド#1320、ブルー#1605、バイオレット#1701、ブラック#3804 (C. I. 12195)、ブラック#3807、オリエントスピリットブラックAB (C. I. 50415)、ニグロシンベースLK (C. I. 50415)、保土谷化学工業(株)製の油性染料として、スピロンブラックGMHスペシャル、スピロンイエローC-2GH、スピロンレッドC-GH、スピロンレッドC-BH、スピロンブルーBPNH、スピロンブルーC-RH、スピロンバイオレットC-RH、S. P. T. オレンジ6、などが例示できる。顔料としてはPRINTEX 150T、同140、同95、同85、同75、同45、同P、同XE2 (以上、デグサ、ジャパン(株)製)、#2400B、#2200B、#1000、#900、#MCF88、MA600、MA100、MA7、MA11、#50、#45、#40、#32、#30、CF9、#20B、#4000B (以上、三菱化成工業(株)製)、RAVEN7000、同5000、同3500、同2000、同1500、同1200、同1060、同1035、同1000、同850、同780、同500、同430、同420、同410、同22、同14、同8250 Oil Beads、同H20、同Conductex975、同900、同SC (以上、コロンビアカーボン日本(株)製)等のカーボンブラック、P25 (日本アエロジル(株)製)等の酸化チタン、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、群青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロム等の無機顔料、ハンザイエロー10G、同5G、同3G、同4、同GR、同A、ベンジジンイエロー、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、キノリンイエロー、スダーン1、パーマネントオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジGN、パーマネントブラウンF G、パラブラウン、パーマネントレッド4R、ファイヤーレッド、ブリリアントカーミン6B、ボルドー5B、チオインジゴレッド、ファーストバイオレットB、ジオキサンバイオレット、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンプルー、インジゴ、アシッドグリーンレーキ、フタロシアニングリーン等の有機顔料が挙げられる。又、このほかに蛍光顔料、その他公知の有機蛍光顔料が挙げられる。前記した着色剤は、単独或いは、他との組合せにより使用でき、その使用量は色調等によっても異なるが、油性ボールペン用インキ組成物全量に対して5~45重量%が好ましい。また、染料、顔料、分散顔料は混合して使用することもできる。

【0010】本発明の骨子である酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのモルホリン又はアルキルアルカノールアミン塩であるがこれらの化合物は酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステ

ルを所定のアルキルアルカノールアミン又はモルホリンで中和することによって得ることが出来る。中和の程度は化学当量又は使用する着色剤の安定PH領域に調整するのが好ましい。そうすることによって酸性染料と塩基性化合物又は塩基性染料との造塩染料や塩基性染料と酸性化合物の造塩染料を使用したインキにおいても染料と本発明による添加剤との反応によるインキの変色等の問題を生じさせることなくインキ中に添加できるようになる。酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルは市販の燐酸エステル系界面活性剤として容易に入手でき例えば東邦化学工業(株)のフォスファノールRS-410、同RS-610、同RS-710、同RD-510Y、同RB-410、同RA-600、同BH-650、同ML-220、第一工業製薬(株)のプライサーフA212C、同A208B、同A215C等を挙げることができる。

【0011】アルキルアルカノールアミンとしては2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、N-ブチルジエタノールアミン、N-ブチルイソプロパノールアミン、 $\beta$ -ヒドロキシエチルオクチルアミン、 $\beta$ -ヒドロキシエチルラウリルアミン、 $\beta$ -ヒドロキシエチルオレイルアミン、ジ- $\beta$ -ヒドロキシエチルラウリルアミン、 $\beta$ -ヒドロキシエチルジラウリルアミン等を挙げることが出来る。

【0012】次に本発明のインキの作成方法であるが油性ボールペン用インキ用溶剤中に着色剤、樹脂を加熱攪拌して作成する段階で添加して作ればよい。そしてその添加量はインキ全量に対して0.1重量%以下では十分な期待効果の達成が得られない可能性があり、10重量%以上加えても顕著な効果の増大がし難いこと及びインキ物性の調整がその分制限される可能性があるため0.1~10重量%での添加が好ましい。

【0013】本発明の油性ボールペン用インキ組成物には必要に応じて上記成分以外に、各種樹脂、各種添加剤、界面活性剤、が使用できる。樹脂としては従来油性ボールペン用インキ組成物に使用されているものなら特に限定なく使用でき、例えば、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ポリエチレンオキサイド、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂、クマロン-インデン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合体等が挙げられる。添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防錆剤が挙げられる。界面活性剤は線飛び、ボテ、筆跡乾性、等の改良に用いられるもので、例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、脂肪酸硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、デカグリセリン脂肪酸エステル、ヘキサグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオ

キシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、などの非イオン系界面活性剤が挙げられる。

#### 【0014】

【作用】本発明の油性ボールペン用インキ組成物により、キャップを外してペン先を露出した状態で長時間放置後も初筆カスレのない筆跡が得られ、滑らかに書き出せる油性ボールペン用インキ組成物が得られる理由は次のように考えられる。本発明における上記一般式(2)に示される酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのモルホリン又はアルキルアルカノールアミン塩は、化学構造上金属に吸着しやすいリン酸塩部分と潤滑効果の強いアルキル基を有する。このため、金属との親和性が良く油性ボールペンチップに吸着してペン\*

ブライサーフ A-208B (第一工業製薬(株)製、リン酸エステルポリオキシエチレンラウリルエーテル) 10部  
ドデシルエタノールアミン 8部

上記混合物を加熱混合して柔らかいワックス状物を得た。このワックス状物 1g を水 9g で希釈した乳濁液の PH は 6.48 であった。

ブライサーフ A-208B  
モルホリン

上記混合物を加熱混合して半透明グリス状物を得た。このグリス状物 1g を水 9g で希釈した液の PH は 7.73 であった。

ポリオキシエチレントリデシルエーテルのリン酸モノエステルとジエステルの混合物 (エチレンオキサイド 2 モル付加物) 10部  
ジエチルエタノールアミン 3.5部

上記混合物を加熱混合して半透明グリス状物を得た。このグリス状物 1g を水 9g で希釈した液の PH は 7.8 ☆

#### 実施例 1

エチレングリコールモノフェニルエーテル 32.9部  
ベンジルアルコール 11部  
ケトン樹脂 20部  
ポリビニルピロリドン 0.6部  
燐酸エステル塩 1 2部  
スピロンブラック GMH スペシャル (保土谷化学(株)製、染料) 16部  
スピロンイエロー C-2 GH (保土谷化学(株)製、染料) 5部  
スピロンバイオレット C-RH (保土谷化学(株)製、染料) 12.5部

上記配合にて 7 時間 80℃ にて加熱攪拌後、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 実施例 2

エチレングリコールモノフェニルエーテル 35.2部  
ベンジルアルコール 11.7部  
ケトン樹脂 20部  
ポリビニルピロリドン 0.6部  
燐酸エステル塩 2 2.5部  
スピロンブルー BPNH (保土谷化学(株)製、染料) 15部

\*先部で防錆効果を発揮しつつ高い潤滑作用を発揮する。その上、これらはグリス状、ペースト状から高粘性の液状の非揮発性物であり、更に、その化学構造の中にインキ溶剤、染料と親和性のあるエチレンオキサイド基を有する。このためにインキ溶剤、染料ともよく溶け合い、ペン先先端部での溶剤の乾燥による固化を防ぎ、いつでもボールを動きやすい状態に保つ作用を発揮する。よって、長期間キャップをしないで放置した後も筆記と共にボールが容易に回転するため初筆カスレを抑制し滑らかに書き出せる好ましい性能を発揮するものと考えられる。

【0015】以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、単に「部」とあるのは、重量部を示す。

【0016】酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのドデシルエタノールアミン塩 (以下燐酸エステル塩 1 と略す) の調整;

※【0017】酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのモルホリン塩 (以下燐酸エステル塩 2 と略す) の調整;

10部  
3部

★【0018】酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのジエチルエタノールアミン塩 (以下燐酸エステル塩 3 と略す) の調整;

☆3 であった。

#### 【0019】

#### 【0020】

7

8

スピロブルーC-RH (保土谷化学 (株) 製、染料)

9 部

スピロバイオレットC-RH (保土谷化学 (株) 製、染料)

6 部

上記配合にて7時間80℃にて加熱攪拌後、濾過して青 \* 【0021】

色インキ組成物を得た。

\*

## 実施例3

エチレングリコールモノフェニルエーテル

35. 1 部

ベンジルアルコール

11. 7 部

ケトン樹脂

20 部

ポリビニルピロリドン

0. 7 部

燐酸エステル塩3

2. 5 部

スピロオレンジ#6 (保土谷化学 (株) 製、染料)

14. 7 部

スピロレッドC-GH (保土谷化学 (株) 製、染料)

11. 7 部

スピロレッドC-BH (保土谷化学 (株) 製、染料)

0. 6 部

スピロイエローC-2GH (保土谷化学 (株) 製、染料)

3 部

上記配合にて7時間80℃にて加熱攪拌後、濾過して赤 ※ 【0022】

色インキ組成物を得た。

※

## 実施例4

エチレングリコールモノフェニルエーテル

33. 3 部

ベンジルアルコール

11. 1 部

ケトン樹脂

18 部

ポリビニルピロリドン

0. 6 部

燐酸エステル塩1

2 部

バリファーストバイオレット#1701 (オリエント化学工業 (株) 製、染料)

20 部

バリファーストブラック#1807 (オリエント化学工業 (株) 製、染料)

10 部

バリファーストイエロー#1109 (オリエント化学工業 (株) 製、染料)

5 部

上記配合にて7時間80℃にて加熱攪拌後、濾過して黒 ★ 【0023】

色インキ組成物を得た。

★30

## 実施例5

エチレングリコールモノフェニルエーテル

33. 9 部

ベンジルアルコール

11. 5 部

ケトン樹脂

20 部

ポリビニルピロリドン

0. 6 部

燐酸エステル塩1

0. 5 部

スピロブラックGMHスペシャル (保土谷化学 (株) 製、染料)

16 部

スピロイエローC-2GH (保土谷化学 (株) 製、染料)

5 部

スピロバイオレット C-RH (保土谷化学 (株) 製、染料)

12. 5 部

上記配合にて7時間80℃にて加熱攪拌後、濾過して黒 40 【0024】

色インキ組成物を得た。

## 実施例6

エチレングリコールモノフェニルエーテル

36. 9 部

ベンジルアルコール

13 部

ケトン樹脂

20 部

ポリビニルピロリドン

0. 6 部

燐酸エステル塩1

8. 0 部

スピロブラックGMHスペシャル (保土谷化学 (株) 製、染料)

16 部

スピロイエローC-2GH (保土谷化学 (株) 製、染料)

5 部

スピロバイオレット C-RH (保土谷化学 (株) 製、染料)

12. 5 部

上記配合にて7時間80℃にて加熱攪拌後、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0025】比較例1

実施例1において燐酸エステル塩1の代わりにエチレングリコールモノフェニルエーテル1部を追加した以外は全く同じようにして配合、加熱攪拌、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0026】比較例2

実施例1において燐酸エステル塩1の代わりにポリエチレングリコールジオレエート（エチレンオキサイド6モル付加物）2部を追加した以外は全く同じようにして配合、加熱攪拌、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0027】比較例3

実施例1において燐酸エステル塩1の代わりに酸性燐酸アルキルエステル（燐酸ヘキサデシルモノエステル）2部を追加した以外は全く同じようにして配合、加熱攪拌、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0028】比較例4

実施例4において燐酸エステル塩1の代わりに酸性燐酸エステル（ジ-2-エチルヘキシルホスヘート）のトリエタノールアミン塩2部を添加した以外は全く同じようにして配合、加熱攪拌、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0029】比較例5

実施例4において燐酸エステル塩1の代わりにポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸モノエステルとジエステルの混合物（第一工業製薬（株）製、A210G）2部を添加した以外は全く同じようにして配合、加熱攪拌、濾過して黒色インキ組成物を得た。

#### 【0030】

【発明の効果】実施例1～6及び比較例1～5の油性ボールペン用インキ組成物を市販のリフィル式ボールペン

BK-102（ぺんてる（株）製）に、約0.3グラム充填し、初筆カスレ、経時性能についての試験を行った。

【0031】① 初筆カスレ試験；キャップを外した状態で室温に横向き7日間放置後、下記条件で筆記し、筆跡のインキが吐出されていないカスレ距離をルーペを使用して目視にて測定した。（ボールペン10本の平均値）

<条件>筆記速度、7cm/秒、筆記荷重 1.96N、筆記角度70°

【0032】② 書き出し時の書き味；キャップを外した状態で室温に横向き7日間放置後下記条件で書き出し時の筆記抵抗値（書き始めから10秒間の平均の筆記抵抗値）を測定し、滑らかに書き出せるかの代用特性値とした。

使用機械；筆記抵抗値測定器（ぺんてる（株）自社製）  
動作原理；筆記用紙テープ上にペンホルダーでボールペンをセットし、ボールペンを自転させながら筆記用紙テープを所定の速度（筆記速度に該当）で移動させ、この紙面の移動によりボールペンの先端が引っ張られる力を単位時間毎に測定。

測定条件；筆記荷重100gf、筆記角度70度、筆記速度3cm/sec、ボールペン自転速度12rpm

【0033】③ 経時安定性；キャップをしない状態で下向き及び上向きで50℃、相対湿度30%の恒温室に1ヶ月放置後、手書きにて直径約1.5cmの丸を連続5丸3回筆記し、初筆カスレすることなく滑らかに書き出すことが出来るか、筆跡の色が未經時品と比べて変化していないかを目視観察した。（各10本づつ）

30 結果を表1に示す。

#### 【0034】

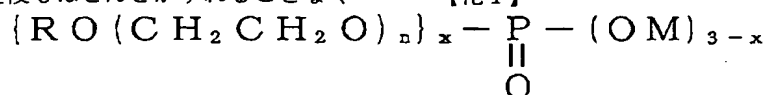
【表1】

	①書き出し性能	②書き出し時書き味 (筆記抵抗値)	③経時安定性
実施例 1	1. 0 mm	51. 5 g f	変色なし
2	1. 5 mm	53. 7 g f	変色なし
3	1. 7 mm	52. 1 g f	変色なし
4	0. 9 mm	53. 3 g f	変色なし
5	2. 1 mm	55. 2 g f	変色なし
6	3. 2 mm	54. 9 g f	変色なし
比較例 1	21. 5 mm	63. 6 g f	変色なし
2	8. 5 mm	60. 8 g f	変色なし
3	11. 4 mm	61. 1 g f	インキわずか紫変
4	7. 4 mm	62. 2 g f	インキわずか紫変
5	17. 3 mm	60. 4 g f	変色なし

【0035】 以上のように、本発明における油性ボールペン用インキ組成物は、キャップを外してペン先を露出させた状態で長時間放置後もほとんどかすれることなく

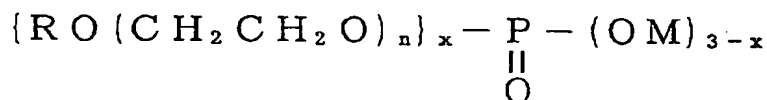
滑らかに書き出すことができる良好な油性ボールペンを提供できるものである。

【化1】



( Rは炭素数8～30のアルキル基。  
Mはモルホリン又はアルキルアルコールアミン。  
nは1～20の整数、xは1又は2を示す。 )

【化2】



( Rは炭素数8～30のアルキル基。  
Mはモルホリン又はアルキルアルコールアミン。  
nは1～20の整数、xは1又は2を示す。 )